



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 6月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-190428

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-190428 ]

出 願 人

Applicant(s):

日亜化学工業株式会社

2003年 6月 2日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3042438

【書類名】 特許願

【整理番号】 42102JP

【提出日】 平成14年 6月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01G 15/00  
C01G 19/00

【発明者】

【住所又は居所】 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内

【氏名】 三好 孝

【特許出願人】

【識別番号】 000226057

【氏名又は名称】 日亜化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065215

【弁理士】

【氏名又は名称】 三枝 英二

【電話番号】 06-6203-0941

【選任した代理人】

【識別番号】 100076510

【弁理士】

【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

【識別番号】 100086427

【弁理士】

【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100090066

【弁理士】

【氏名又は名称】 中川 博司

【選任した代理人】

【識別番号】 100094101

【弁理士】

【氏名又は名称】 館 泰光

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0108619

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 透明導電膜形成用組成物、透明導電膜形成用溶液および透明導電膜の形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水溶性インジウム化合物と、ハロゲンを含む水溶性有機スズ化合物と、水溶性有機高分子化合物とを含む透明導電膜形成用組成物。

【請求項 2】 水溶性インジウム化合物と、ハロゲンを含む水溶性有機スズ化合物と、水溶性有機高分子化合物とが、水からなる溶媒又は水と有機溶媒とからなる溶媒中に溶解している透明導電膜形成用溶液。

【請求項 3】 1) 請求項 2 に記載の溶液を基板上に塗布する工程と、  
2) 塗布膜を焼成する工程と  
を含む透明導電膜の形成方法。

【請求項 4】 2) の塗布膜の焼成工程を、空気より酸素分圧の高い雰囲気中で行う請求項 3 に記載の透明導電膜の形成方法。

【請求項 5】 さらに、3) 2) の焼成工程で得られた膜を還元熱処理する工程を含む請求項 3 又は 4 に記載の透明導電膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、エレクトロルミネッセンス(EL)等の表示素子の透明電極、太陽電池の透明電極、自動車、航空機の運転席の窓ガラスや建築物の窓ガラスの防曇・防霜(氷結防止)のための発熱抵抗体、帯電防止膜、電磁波遮蔽膜、赤外線反射膜、選択光線透過膜等として用いられる透明導電膜を形成するための組成物及びこの組成物を用いた透明導電膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来技術】

液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、エレクトロルミネッセンス(EL)等の表示素子の透明電極、太陽電池の透明電極、自動車、航空機の運転席の窓ガラ

スや建築物の窓ガラスの防曇・防霜（氷結防止）のための発熱抵抗体、帯電防止膜、電磁波遮蔽膜、赤外線反射膜、選択光線透過膜として、可視光に対して高透過性を有するとともに、導電性を有する材料が使用されている。

【 0 0 0 3 】

このような透明導電性材料として、酸化スズ・酸化アンチモン系材料（A T O）や酸化インジウム・酸化スズ系材料（I T O）などが知られている。これらの金属酸化物からなる透明導電膜は、通常ガラス又はセラミックス基板上に形成される。中でもI T O（Indium Tin Oxide）膜は、導電性及び透過率が高い膜として最も広く使用されている。

【 0 0 0 4 】

透明導電膜の形成方法としては、C V D法（プラズマC V D法、光C V D法）、P V D法（真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法）及び塗布法等が知られている。

【 0 0 0 5 】

しかし、前述した透明導電膜の製造方法のうち、C V D法及びP V D法は真空設備などの大掛かりな装置を必要とする。また、真空中又は不活性雰囲気で作業する必要があり、作業雰囲気を制御する分手間がかかる。このようにC V D法及びP V D法は、作業効率が悪い、コスト高になる、大量生産に適しない等の改善すべき点がある。

【 0 0 0 6 】

一方、塗布法は、大規模な装置を必要とせず、簡単かつ大量に成膜を行えるが、使用する膜材料によっては以下の様な難点がある。

【 0 0 0 7 】

例えばオクチル酸インジウム等のイオン結合性の強い有機酸インジウムを用いる場合には、有機酸インジウムは加水分解し易く、また比較的容易に化学変化するために、塗布液の調製又は塗布中にゲル化が生じる。塗布液がゲル化すると得られる膜の均一性が低下して、導電性及び透過率が低下する。

【 0 0 0 8 】

また金属アルコキシドを主成分とする塗布液を塗布した後、ゾルーゲル法によ

りITO膜を形成する方法では、通常インジウム及びスズの各メトキシド、エトキシド、イソプロポキシド等の金属アルコキシドに、必要に応じて安定化のための添加剤等を加えた金属アルコキシド溶液を塗布液として使用する。しかし、金属アルコキシドは加水分解し易いために、金属アルコキシドの合成及びその後の取り扱いを不活性雰囲気下で行わなければならない、このため作業性が悪い。また、基板上に金属アルコキシド溶液を塗布した後長時間放置する場合や、作業雰囲気の湿度が高い場合には、金属アルコキシドが加水分解し易いために膜の均一化が阻害され、その結果低抵抗の導電膜が得られ難い。

## 【 0 0 0 9 】

また、Journal of the Ceramic Society of Japan 102 [2] 200-205(1994)には、硝酸インジウム、無水塩化インジウム、ポリビニルアルコール及び水を用いてゾル・ゲル法でITO膜を形成した例が記載されている。この方法によれば、インジウム及びスズを含むコロイド粒子を析出した後、遠心分離によりこの粒子を分離し、さらにこの粒子を塩酸溶液中に超音波分散させることによりゾルを形成する。次いで、成膜助剤としてポリビニルアルコールを添加して基板上に塗布し、塗布膜を乾燥させることによりゲル膜とし、さらに550℃で焼成してITO膜を得る。

## 【 0 0 1 0 】

しかし、この方法は、コロイド粒子の析出、遠心分離、超音波分散、乾燥及び焼成という複雑な工程を必要とする。

## 【 0 0 1 1 】

また、アルキルインジウムやアルキルスズを用いる方法も知られている（特開平6-175144号公報）。しかし、アルキル金属化合物は一般に非常に不安定であり、例えばトリエチルインジウムのように空気中で室温下に発火する化合物もある。

## 【 0 0 1 2 】

また、インジウムやスズの有機錯体を使用する方法も提案されているが、これらの有機錯体を塗布溶液とするためには、有機溶媒を高比率で使用する必要がある。従って、この塗布溶液は、労働衛生、防火および地球環境の観点から好まし

くない。

【 0 0 1 3 】

さらに、透明導電膜を表示デバイスの透明電極として使用する場合は、透明電極のパターニングが必要である。このパターニングは、一般に感光性レジストを用いたフォトリソグラフィ（回路パターニング）、エッチング、レジスト剥離等の複雑な工程からなる方法により行われている。一方、基板上に直接回路パターンを形成する簡便な方法としてインクジェット塗布法がある。しかし、この方法では、有機溶媒との接触で侵されてしまうインクカートリッジその他の部材を備える市販のインクジェット塗布装置を使用することができない。

【 0 0 1 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、簡単な塗布法により高透過率を有する透明導電膜を形成できる方法、並びに、この方法に供する透明導電膜形成用組成物及び透明導電膜形成用溶液であって高透過率を有する透明導電膜が得られる組成物及び溶液を提供することを第 1 の課題とする。

【 0 0 1 5 】

また本発明は、簡単な塗布法により低抵抗かつ高透過率を有する透明導電膜を形成できる方法、並びに、この方法に供する透明導電膜形成用組成物及び透明導電膜形成用溶液であって低抵抗かつ高透過率を有する透明導電膜が得られる組成物及び溶液を提供することを第 2 の課題とする。

【 0 0 1 6 】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために本発明者は鋭意研究を重ね、以下の知見を得た。

- ① 水溶性インジウム化合物、水溶性有機スズ化合物及び水溶性有機高分子化合物を水からなる溶媒又は水と有機溶媒とからなる溶媒に均一に溶解させた溶液を基板上に塗布し、塗布液を焼成することにより、簡単に、均一なITO膜が得られる。このITO膜は均一であるために、高透過率を有する。
- ② 一般に、水を含む溶媒に膜構成物質を溶解させた溶液からなる塗布液を使用する場合には、塗布液の表面張力が大きいために基板上に塗布液を均一に塗

布することが困難であるが、透明導電膜形成用組成物が水溶性有機高分子化合物を含むことにより、基板上に均一な塗布膜を形成することができる。

- ③ 前述した塗布膜の焼成を空気より酸素分圧の高い雰囲気中で行うことにより、得られる膜の導電性が向上し、低抵抗かつ高透過率のITO膜が得られる。
- ④ 塗布膜の焼成工程の後に還元熱処理工程を行うことにより、得られる膜の導電性が一層向上し、一層低抵抗かつ高透過率のITO膜が得られる。

【 0 0 1 7 】

前記知見に基づき本発明は、以下の各項の透明導電膜形成用組成物、透明導電膜形成用溶液及び透明導電膜の形成方法を提供する。

【 0 0 1 8 】

項 1. 水溶性インジウム化合物と、ハロゲンを含む水溶性有機スズ化合物と、水溶性有機高分子化合物とを含む透明導電膜形成用組成物。

【 0 0 1 9 】

項 1 の組成物を、水又は水と有機溶媒とからなる溶媒に溶解させることにより得られる溶液は、基板上への塗布及び焼成という簡単な工程からなる塗布法により、高透過率のITO膜が得られる。

【 0 0 2 0 】

この組成物は、組成物を構成する各物質が水溶性物質であるため、水又は水と有機溶媒とからなる溶媒に均一に溶解させることができ、得られる均一溶液を塗布液として用いることが、高透過率のITO膜が得られる一因となっている。

【 0 0 2 1 】

この組成物は、水溶性有機高分子化合物を含むために、水を含む溶媒を用いて塗布液を調製しても、基板上に均一に塗布膜を形成できる。このことは高透過率のITO膜が得られる一因となっている。

【 0 0 2 2 】

さらに、この組成物は、水溶性物質からなるため、塗布液調製のための溶媒として水を用いることができ、労働衛生、防火及び環境保護の点で好ましい。また、有機溶媒により浸食又は変質するような部品を有する装置を用いて成膜を行う



こともできる。

【 0 0 2 3 】

項 2. 水溶性インジウム化合物と、ハロゲンを含む水溶性有機スズ化合物と、水溶性有機高分子化合物とが、水からなる溶媒又は水と有機溶媒とからなる溶媒中に溶解している透明導電膜形成用溶液。

【 0 0 2 4 】

項 2 の溶液によると、項 1 の溶液と同様の効果が得られる。

【 0 0 2 5 】

項 3. 1) 項 2 に記載の溶液を基板上に塗布する工程と、2) 塗布膜を焼成する工程とを含む透明導電膜の形成方法。

【 0 0 2 6 】

項 3 の方法によると、塗布及び焼成という簡単な工程により、高透過率を有する I T O 膜が得られる。

【 0 0 2 7 】

項 4. 2) の塗布膜の焼成工程を、空気より酸素分圧の高い雰囲気中で行う項 3 に記載の透明導電膜の形成方法。

【 0 0 2 8 】

項 4 の方法によると、低抵抗かつ高透過率の I T O 膜が得られる。

【 0 0 2 9 】

項 5. さらに、3) 2) の焼成工程で得られた膜を還元熱処理する工程を含む項 3 又は 4 に記載の透明導電膜の形成方法。

【 0 0 3 0 】

項 5 の方法によると、還元熱処理工程を経ることにより、膜中に自由電子が発生して導電性が向上し、一層導電性の高い（すなわち一層低抵抗な）膜が得られる。

【 0 0 3 1 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

( I ) 透明導電膜形成用組成物

本発明の透明導電膜形成用組成物は、水溶性インジウム化合物、ハロゲンを含む水溶性有機スズ化合物及び水溶性有機高分子化合物を含む組成物である。

#### 水溶性インジウム化合物

水溶性インジウム化合物としては、水に溶解性を有するインジウム化合物であればよく、公知の水溶性インジウム化合物を制限なく使用できる。このような水溶性インジウム化合物として、例えば塩化インジウム、臭化インジウム、ヨウ化インジウム、硝酸インジウム、過塩素酸インジウム及び硫酸インジウム等が挙げられる。水溶性インジウム化合物は、結晶水を有するものであっても構わない。これらは単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0032】

中でも、塩化インジウム、硝酸インジウム、過塩素酸インジウム又は硫酸インジウム等が好ましく、塩化インジウム又は硝酸インジウムがより好ましい。

#### ハロゲンを含む水溶性有機スズ化合物

ハロゲンを含む水溶性有機スズ化合物としては、それには限定されないが、例えば、下記の一般式(1)で表される化合物を用いることができる。

【0033】

【式1】



【0034】

(式中、Rは炭素数1～3のアルキル基を示し、Xはハロゲンを示し、nは1～3の整数を示す)

一般式(1)で表される化合物において、炭素数1～3のアルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i s o-プロピル基が挙げられる。特に、Rはメチル基又はエチル基であることが好ましい。また、ハロゲンとしてはフッ素、塩素、臭素又はヨウ素が挙げられる。特に、塩素が好ましい。nは好ましくは2である。

【0035】

これらは単独で又は2種以上混合して使用できる。

## 【 0 0 3 6 】

水溶性有機高分子化合物

本発明の組成物は有機高分子化合物を含むことにより、水を用いて塗布液を調製する場合でも塗布液の表面張力を低くすることができ、基板上に均一に塗布膜を形成することができる。その結果、高透過率のITO膜が得られる。

## 【 0 0 3 7 】

水溶性有機高分子化合物としては、それ自体公知のものを特に制限なく使用できる。水溶性有機高分子化合物は、常温で液体状のもの及び常温で固体状のもののいずれであってもよい。また、常温で水に溶解するもの及び加熱により水に溶解するもののいずれであってもよい。

## 【 0 0 3 8 】

特に、水溶性インジウム化合物およびハロゲンを含む水溶性有機スズ化合物との接触により不溶物を析出させないものが特に好ましい。このような水溶性有機高分子化合物として、例えば、ポリアクリルアミドのようなポリアクリル酸類；ポリメタクリルアミドのようなポリメタクリル酸類；ポリメトキシエチレン、ポリエトキシエチレン、ポリプロポキシエチレン、ポリ2-メトキシエトキシエチレンのようなポリビニルエーテル類；ポリビニルアルコールのようなポリビニルアルコール類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールメチルエーテル、ポリエチレングリコールエチルエーテルのようなポリオキシド類；メチルセルロースのようなセルロース類；ポリビニルピロリドン；ポリビニルアセトアミド等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上混合して使用できる。

## 【 0 0 3 9 】

これらの中では、ポリビニルアルコール類、ポリオキシド類又はポリビニルピロリドンが好ましい。特に、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール又はポリビニルピロリドンが好ましい。

## 【 0 0 4 0 】

これらの水溶性有機高分子化合物の分子量は、それには限定されないが、通常1,000～5,000,000程度、特に10,000～4,000,000

程度であることが好ましい。

【 0 0 4 1 】

#### 添加剤

本発明の組成物には、透明導電膜用組成物に通常含まれる添加剤が含まれていてよい。添加剤は水溶性のもの及び水に対する溶解性が比較的低いもののいずれであってもよい。水に溶解し難い添加剤を使用する場合には、溶媒中に適当な有機溶媒を添加することにより当該添加剤を溶解させればよい。

【 0 0 4 2 】

例えば、この組成物の熱分解性を向上させ、それにより後述する本発明の方法により形成される透明導電膜に高透過率を与えるために、熱分解触媒が含まれていてよい。

【 0 0 4 3 】

熱分解触媒としては、それ自体公知の化合物を使用できる。このような触媒として例えば過酸化物又はニトロ化物等が挙げられる。特に、熱分解により膜中に当該触媒に由来する炭素が残留するのを回避するために炭素数が比較的少ない触媒を使用するのが好ましい。このような熱分解触媒として、過酸化水素、トリニトロトルエン又はピクリン酸が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

その他、本発明の組成物には、透明導電膜形成用組成物に通常添加される界面活性剤（例えばアルキルエーテル硫酸エステルナトリウム）等の添加剤が含まれていてよい。本発明の組成物が界面活性剤を含むことにより基板への濡れ性が改善されて基板上に一層均一に塗布膜を形成することができ、その結果得られるITO膜の導電性が向上するとともに透過率が一層向上する。

【 0 0 4 5 】

#### 含有比率

本発明の組成物において、水溶性インジウム化合物及びハロゲンを含む水溶性有機スズ化合物からなる金属化合物の含有量は、組成物の全体量に対して20～99重量%程度、特に50～98重量%程度とすることが好ましい。これらの金属化合物の含有量が余りに少ないと、非常に薄い、ピンホールなどの欠陥を有す

るITO膜しか得られず、膜の均一性が劣る。逆に、これらの金属化合物の含有量が余りに多いと、塗布膜を均一に形成することが困難になり、また塗布膜の焼成後に膜に亀裂が発生し易い。本発明の範囲であればこのような問題は生じない。

#### 【0046】

水溶性インジウム化合物とハロゲンを含む水溶性有機スズ化合物との割合は、モル比で、198：1～2：49程度、特に98：1～8：1程度とするのが好ましい。水溶性インジウム化合物とハロゲンを含む水溶性有機スズ化合物との割合をこの範囲内で調整し、最終的に得られるITO膜において酸化インジウム（ $\text{In}_2\text{O}_3$ ）：酸化スズ（ $\text{SnO}_2$ ）のモル比が9：1程度となる場合に、高透過率かつ導電性の優れた透明導電膜が得られる。スズに対してインジウムの含有量が余りに多い場合又は余りに少ない場合はITO膜の抵抗値が増加する。本発明の範囲であればこのような問題は生じない。

#### 【0047】

水溶性有機高分子化合物の含有量は、組成物の全体量に対して0.5～80重量％程度、特に1～65重量％程度とすることが好ましい。水溶性有機高分子化合物の含有量が余りに多いと、塗布膜の焼成時に亀裂が発生し易く均一な膜が得られず、また焼成後の膜内にこの高分子化合物由来の炭素が残存し易いために得られるITO膜の導電性が低下する。水溶性有機高分子化合物の含有量が余りに少ないと基板上に塗布膜を均一に形成することができない。本発明の範囲であればこのような問題は生じない。

#### 【0048】

熱分解触媒等の添加剤は、得られる膜の透過率を低下させず、導電性を阻害しない範囲で添加することができる。

#### （II）透明導電膜形成用溶液

本発明の透明導電膜形成用溶液は、水溶性インジウム化合物と、ハロゲンを含む水溶性有機スズ化合物と、水溶性有機高分子化合物とが、水からなる溶媒又は水と有機溶媒とからなる溶媒中に溶解している溶液である。すなわち、本発明の透明導電膜形成用溶液は、本発明の組成物が、水からなる溶媒又は水と有機溶媒

とからなる溶媒中に溶解している溶液である。

【 0 0 4 9 】

本発明の溶液において、水溶性インジウム化合物、ハロゲンを含む水溶性有機スズ化合物、水溶性有機高分子化合物及びその他の添加剤は、全て溶媒に溶解しており、均一な溶液となっている。

【 0 0 5 0 】

本発明の溶液は、各物質が溶媒に均一に溶解しているため、後述する本発明の方法（塗布工程及び焼成工程からなる）に供することにより均一な塗布膜を形成でき、その結果、高透過率のITO膜が得られる。すなわち、本発明の溶液は、後述する本発明の透明導電膜形成方法に供する塗布液として好適に使用できる。

溶媒

溶媒としては、水又は水と有機溶媒との混合溶媒を用いる。本発明では、膜構成物質及び添加剤として水溶性の物質を用いるため、溶媒として必ずしも有機溶媒を使用しなくてもよく、水又は水を主成分とする溶媒に各膜構成物質を溶解させて塗布液を調製することができる。このことは、労働衛生、防火及び地球環境の点で好ましい。また、フィルム状のITO膜を一旦形成した後にフォトリソグラフィ等により回路パターンを形成する方法よりインクジェット法により直接ITO膜からなる回路パターンを形成する方が簡便であるところ、市販のインクジェット装置は有機溶媒により浸食・変質する材料からなる部品が使用されている。本発明では、有機溶媒の使用量を抑えることができるため、市販のインクジェット装置を用いて簡便に回路パターンを形成できる。

【 0 0 5 1 】

本発明の組成物に含まれる各物質の種類、基板の材料及び塗布方法等の組み合わせによっても異なるが、溶媒として水のみを用いて塗布液を調製すると、塗布液の表面張力が大きく基板上に塗布膜を均一に形成できない場合もある。このような場合に、溶媒に有機溶媒を添加すればよい。

【 0 0 5 2 】

水と有機溶媒との混合溶媒を用いる場合、組成物に含まれる各物質の種類、基板の材料、塗布方法及び組成物と溶媒との比率等によっても異なるが、全溶媒に

対する水の割合を 1 0 重量%以上、特に 3 0 重量%以上とするのが好ましい。但し、全溶媒に占める水の割合はこの範囲には限定されず、有機溶媒の水に対する溶解度も考慮して適宜定めればよい。

## 【 0 0 5 3 】

有機溶媒としては、水と相溶する溶媒を使用できる。すなわち、本発明の透明導電膜形成用溶液は、水と有機溶媒とからなる溶媒を用いる場合でも、本発明の組成物に含まれる各物質が、水と有機溶媒とからなる均一溶媒に溶解して溶液全体として均一になっている。

## 【 0 0 5 4 】

有機溶媒としては、2 0℃における水に対する溶解度が 1 重量%以上の有機溶媒を使用できる。

## 【 0 0 5 5 】

このような溶解性を有する有機溶媒の種類は特に限定されず、例えばアルコール、カルボン酸、エステル、ケトン、エーテル、アミド化合物、窒素化合物等のそれ自体公知の有機溶媒から選択して使用できる。

## 【 0 0 5 6 】

このようなアルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコールのようなアルカノール類；シクロヘキサノールのようなシクロアルカノール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノ*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルのようなアルキレングリコールエーテル類；エチレングリコールアセテートのようなアルキレングリコールアセテート類などが挙げられる。

## 【 0 0 5 7 】

このようなカルボン酸系溶媒としては、酢酸、プロピオン酸、 $n$ -酪酸、 $\alpha$ -メチル酪酸、 $i$ -吉草酸などが挙げられる。

【 0 0 5 8 】

このようなエステル系溶媒としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸  $n$ -ブチルなどが挙げられる。

【 0 0 5 9 】

このようなケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトンなどが挙げられる。

【 0 0 6 0 】

このようなエーテル系溶媒としては、ジエチルエーテルのような鎖式エーテル；テトラヒドロフラン、ジオキサンのような環式エーテルが挙げられる。

【 0 0 6 1 】

このようなアミド化合物系溶媒としては、ホルムアミド、 $N$ -メチルホルムアミドなどが挙げられる。

【 0 0 6 2 】

このような窒素化合物系溶媒としては  $N$ -メチルピロリドンなどが挙げられる。これらの溶媒は単独で又は 2 種以上混合して使用できる。

【 0 0 6 3 】

有機溶媒としては特にアルコール系溶媒が好ましい。また、20℃における水に対する溶解度が 10 重量%以上のアルコールがより好ましく、このようなアルコール系有機溶媒としては、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

溶媒（水又は水と有機溶媒とからなる溶媒）の含有量は、塗布方法によっても異なるが、溶液の全体量に対して例えば 5～99 重量%程度、好ましくは 40～98 重量%程度とすることができる。塗布方法によっても異なるが、この範囲内で塗布液が塗布し易い粘度になるように溶媒量を適宜選択すればよい。

### ( I I I ) 透明導電膜の形成方法

本発明の透明導電膜の形成方法は、1) 前述した本発明の透明導電膜形成用溶液



(塗布液)を基板に塗布する工程と、2)塗布膜を焼成する工程とを含む方法である。

### 基板

基板としては、透明導電膜が形成される基板材料として公知の材料の中で、後述するように700℃程度の焼成によっても変質しない材料からなるものを使用できる。このような基板材料としては、ソーダライムガラス、石英ガラス、無アルカリガラス、ホウケイ酸ガラスのようなガラス；ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリエチレンナフタレート、セルローストリアセテート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネートのようなポリマー等を用途に応じて選択して用いることができる。

#### 【0065】

基板の形状は、特に限定されず、用途に応じて、フィルム（薄膜）状、厚膜状、塊状等の何れであってもよい。本発明方法は塗布法であるため、成型品等の曲面にも容易に透明導電膜を形成できる。

### 塗布工程

本発明の組成物の基板表面への塗布方法は、特に限定されず、例えばスクリーン印刷法、ロールコート法、ディップコート法、スピンコート法等の公知の塗布方法を採用できる。また、インクジェット法のように塗布と同時にパターン形成を行える方法も印刷法に含まれ、採用できる。特に、ディップコート法、スピンコート法又はインクジェット法が好ましい。塗布時の膜厚は、用途に応じて適宜設定すればよい。

### 焼成工程

焼成温度は、本発明の組成物を構成する各物質が分解する温度以上で、かつ、基板の変形温度以下であればよく、例えば300～700℃程度、好ましくは350～650℃程度、特に好ましくは400～550℃程度で行うことができる。

#### 【0066】

焼成時間は、例えば1分間～10時間程度、好ましくは5分間～3時間程度とすることができる。焼成時間が余りに短い場合は高純度の透明導電膜を得ること

ができず、余りに長い場合には透明導電膜製造時間が全体として長くなり好ましくない。本発明の範囲であればこのような問題は生じない。

#### 【 0 0 6 7 】

焼成時の雰囲気は、特に限定されず、例えば空気中で行うことができる。中でも、空気に比べて酸素分圧を高くした雰囲気中で焼成を行うことが好ましく、この場合には、低抵抗かつ一層高透過率のITO膜が得られる。酸素分圧の上限は特に限定されず、酸素のみからなる雰囲気中で焼成を行うこともできる。

#### 還元熱処理工程

本発明方法は、さらに3) 2)で得られた膜を還元熱処理する工程を含んでいてよい。これにより、膜中に酸素欠損と自由電子が発生して導電性が向上し、導電性の高い膜が得られる。

#### 【 0 0 6 8 】

還元熱処理温度は、十分な還元が行えるとともに基板が変形しない温度範囲とすればよく、通常150～700℃程度、特に170～650℃程度、さらに特に200～600℃程度とすることが好ましい。還元熱処理時間は、還元雰囲気により異なるが、例えば3分間～10時間程度、好ましくは5分間～6時間程度とすることができる。還元熱処理時間が余りに短い場合には膜の還元が不十分になり導電性が向上しない。また還元熱処理時間が余りに長い場合には膜の還元が進行し過ぎて膜の結晶性が低下し、導電性の優れたITO膜が得られない。本発明の範囲であればこのような問題は生じない。

#### 【 0 0 6 9 】

還元熱処理雰囲気としては、例えば窒素雰囲気、水素雰囲気、窒素及び水素雰囲気、水素プラズマ雰囲気、真空等が挙げられる。大がかりな製造設備を必要とせず、また低コストである点で、窒素雰囲気、水素雰囲気、窒素及び水素雰囲気が好ましい。

#### 【 0 0 7 0 】

#### 【実施例】

以下に、本発明を実施例を示してより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【 0 0 7 1 】

【実施例 1】

回転子を入れた 1 0 0 m L 容の三角フラスコに、硝酸インジウム三水和物 1 2 . 0 g、二塩化ジメチルスズ 0 . 7 6 g、ポリビニルアルコール（平均分子量約 2 2 , 0 0 0）0 . 4 3 g を精秤して入れた。さらに 2 9 . 7 4 g の水を加えて室温で混合することにより、各物質を溶解させて透明導電膜形成用組成物を得た。

## 【 0 0 7 2 】

この組成物を耐熱ガラス基板上に大気雰囲気下、3 0 0 0 回転で 1 5 秒間、スピンコーターを用いて塗布した後、電気炉にて大気雰囲気中 6 5 0 °C で 3 0 分間焼成した。

## 【 0 0 7 3 】

【実施例 2】

実施例 1 において、水溶性インジウム化合物として、硝酸インジウム三水和物 1 2 . 0 g に代えて塩化インジウム三水和物 9 . 6 g を用い、焼成工程の後にさらに窒素雰囲気中で 6 5 0 °C で 5 時間還元熱処理した。その他は実施例 1 と同様の操作を行った。

## 【 0 0 7 4 】

【実施例 3】

回転子を入れた 1 0 0 m L 容の三角フラスコに、硝酸インジウム三水和物 1 2 . 0 g、二塩化ジメチルスズ 0 . 7 6 g、ポリビニルアルコール（平均分子量約 8 8 , 0 0 0）0 . 6 4 g を精秤して入れた。さらに 2 8 . 1 0 g の水を加えて室温で混合することにより各物質を溶解させた。さらに、この水溶液に 3 0 % 過酸化水素水溶液 1 . 4 3 g を加えて室温で混合することにより、透明導電膜形成用組成物を得た。

## 【 0 0 7 5 】

この組成物を耐熱ガラス基板上に大気雰囲気下、3 0 0 0 回転で 1 5 秒間、スピンコーターを用いて塗布した後、電気炉にて酸素雰囲気中 5 0 0 °C で 3 0 分間焼成し、さらに 9 2 % 窒素 / 8 % 水素の混合ガス雰囲気中で 5 0 0 °C で 1 時間還

元熱処理した。

【 0 0 7 6 】

[実施例 4]

実施例 3 において、溶媒として、水に代えて水 1 4 . 0 5 g とメタノール 1 4 . 0 5 g との混合溶媒を用いた他は実施例 3 を同様の操作を行った。

【 0 0 7 7 】

[実施例 5]

実施例 3 において、水溶性有機高分子化合物として、ポリビニルアルコールに代えてポリエチレングリコール（平均分子量約 5 0 0 , 0 0 0）0 . 6 4 g を用い、熱分解触媒として過酸化水素に代えてピクリン酸 0 . 3 g を用いた他は、実施例 3 と同様の操作を行った。

【 0 0 7 8 】

[比較例 1]

回転子を入れた 1 0 0 m L 容の三角フラスコに、硝酸インジウム三水和物 1 2 . 0 g、二塩化ジメチルスズ 0 . 7 6 g を精秤して入れた。さらに 2 9 . 7 4 g の水を加えて室温で混合することにより、各物質を溶解させて透明導電膜形成用組成物を得た。

【 0 0 7 9 】

この組成物を耐熱ガラス基板上に大気雰囲気下、3 0 0 0 回転で 1 5 秒間、スピンコーターを用いて塗布した後、電気炉にて大気雰囲気中 6 5 0 ℃で 3 0 分間焼成した。

【 0 0 8 0 】

実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 により得られた各透明導電膜の膜厚、表面抵抗及び 550nm の可視光の透過率を測定した。膜厚は反射率分光法に基づき測定した。表面抵抗値は J I S K 7 1 9 4 に準拠して測定した。透過率は分光光度計を用いて測定した。結果を以下の表 1 に示す。

【 0 0 8 1 】

【表 1】

	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	表面抵抗 ( $\Omega/\square$ )	透過率 (%) (at 550nm)
実施例 1	0.05	1900	93
実施例 2	0.05	370	93
実施例 3	0.07	200	95
実施例 4	0.06	120	95
実施例 5	0.05	140	95
比較例 1	0.05	6000	白濁

## 【0082】

表 1 から明らかなように、実施例 1 では、表面抵抗 1900 ( $\Omega/\square$ ) という実用上十分な導電性及び実用上十分な高透過率を有する ITO 膜が得られた。この程度の表面抵抗を有する ITO 膜は電磁波遮蔽膜又は帯電防止膜などとして好適に使用できる。

## 【0083】

また、さらに還元熱処理工程を行った実施例 2～5 では、120～370 ( $\Omega/\square$ ) の表面抵抗を有する低抵抗かつ高透過率の ITO 膜が得られた。この程度の表面抵抗を有する ITO 膜は面発熱体又は透明電極などとして好適に使用できる。また、焼成工程を酸素雰囲気中で行った実施例 3～5 では、大気雰囲気中で焼成工程を行った実施例 2 より一層低抵抗の ITO 膜が得られた。

## 【0084】

これに対して、水溶性有機高分子化合物であるポリビニルアルコールを含まない組成物を用いた比較例 1 では、均一な塗布膜を形成することができなかった。これに伴い、焼成後の膜も白濁しており透過性が良好な膜が得られないとともに、表面抵抗も比較的高かった。

## 【0085】

## 【発明の効果】

本発明によると、簡単な塗布法により高透過率を有する透明導電膜を形成できる方法、並びに、この方法に供する透明導電膜形成用組成物及び透明導電膜形成

用溶液であって高透過率を有する透明導電膜が得られる組成物及び溶液が提供される。

【0086】

さらにいえば、本発明の組成物は水溶性物質からなるため、水を用いて塗布液を調製することができ、労働衛生、防火および地球環境の観点から好ましい。また、本発明の組成物は水を使用して塗布液を調製できるため、市販のインクジェット塗布装置を使用してもそのインクカートリッジが有機溶媒により浸食又は変質することが回避される。透明導電膜からなる回路パターンを形成するに当たっては、透明導電膜を形成した後にフォトリソグラフィ等の工程を経て回路パターンを形成するよりも、インクジェット方式により直接回路パターンを形成することが簡単であるため、本発明の組成物によれば市販のインクジェット塗布装置を使用して簡便に回路パターンを形成できる。

【0087】

また、一般に、水又は水を主成分とする溶媒を用いて塗布液を調製する場合には、塗布液の表面張力が大きくなって基板上に均一に塗布膜を形成できない場合がある。本発明の組成物は、水溶性有機高分子化合物を含むため、水又は水を主成分とする溶媒を用いて塗布液を調製する場合にも、基板上に均一な塗布膜を形成することができ、その結果得られる膜の均一性が向上して、可視光に対して高透過率のITO膜が得られる。

【0088】

また、本発明の組成物は、水溶性化合物からなり、これらを水を含む溶媒中に均一に溶解させた塗布液を調製するため、このことから高透過率のITO膜が得られる。

【0089】

また、本発明の方法によると、CVD法やPVD法のような大規模な装置を必要とせず、また大気雰囲気中で透明導電膜を基板上に形成することができ、簡単かつ低コストに透明導電膜を形成できる。また、塗布法によるため、成膜チャンパの大きさに制限されず、大面積の基板上にも容易に透明導電膜を形成できる。さらに、曲面上にも均一に透明導電膜を形成できる。

【 0 0 9 0 】

また、本発明の方法は、塗布法の中でも、従来のゾル・ゲル法と異なり、水溶性インジウム化合物、水溶性有機スズ化合物及び水溶性有機高分子化合物を溶媒に溶解させるだけで簡単に塗布液を調製できる。

【 0 0 9 1 】

本発明の方法において、焼成を空気より酸素分圧の高い雰囲気中で行うことにより、得られる導電膜の導電性が向上して低抵抗のITO膜が得られるとともに、透過率が一層向上する。

【 0 0 9 2 】

本発明の方法において、さらに焼成後の膜を還元熱処理する場合には、膜中に酸素欠損及び自由電子が発生して、得られる導電膜の導電性が向上する。

【 0 0 9 3 】

近年の液晶ディスプレイの大型化及び高精密化、太陽電池の大面積化に伴い、透明導電膜の低抵抗化、簡便な大面積膜作製方法が求められている。従って、低抵抗で高透過率の透明導電膜を簡単に形成できる本発明の意義は非常に大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 簡単な塗布法により高透過率を有する透明導電膜を形成できる方法、並びに、この方法に供する透明導電膜形成用組成物及び透明導電膜形成用溶液であって高透過率を有する透明導電膜が得られる組成物及び溶液を提供する。

【解決手段】 ①水溶性インジウム化合物と、ハロゲンを含む水溶性有機スズ化合物と、水溶性有機高分子化合物とを含む透明導電膜形成用組成物。② ①の組成物を水又は水と有機溶媒からなる溶媒に溶解させた溶液を基板上に塗布する工程と、塗布膜を焼成する工程とを含む透明導電膜の形成方法。この方法はさらに、焼成により得られる膜を還元熱処理する工程を含んでいてもよい。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 2 2 6 0 5 7 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 8 日

[ 変更理由 ] 新規登録

住 所 徳島県阿南市上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0

氏 名 日亜化学工業株式会社